

**POLYOXYMETHYLENE COMPOSITION HAVING IMPROVED WARPAGE**

**Patent number:** JP62091551  
**Publication date:** 1987-04-27  
**Inventor:** NIINO MASAHIKO; HAMADA MINORU  
**Applicant:** ASAHI CHEMICAL IND  
**Classification:**  
- international: C08K3/40; C08K7/14; C08K13/04; C08L59/00  
- european:  
**Application number:** JP19850231046 19851018  
**Priority number(s):** JP19850231046 19851018

Report a data error here

**Abstract of JP62091551**

**PURPOSE:** To provide the titled compsn. which hardly causes warpage and has excellent mechanical strength and dimensional stability, by blending polyoxymethylene with glass fiber and filmy glass flake and kneading the mixture. **CONSTITUTION:** Polyoxymethylene (A) is blended with 5-50wt% glass fiber (B) having a fiber diameter of 3-15 $\mu$ , if desired, which is bundled with a polyurethane emulsion and whose surface is treated with a functional silane coupling agent in such an amount as to give 0.01-5wt% pickup and 1-40wt% filmy glass flake (C) having a thickness of 0.1X100 $\mu$  and the max. length of 10-5,000 $\mu$  whose surface is treated with a functional silane coupling agent in such an amount as to give 0.01-5wt% pickup. The mixture is kneaded.

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭62-91551

⑮ Int. Cl.

C 08 L 59/00  
C 08 K 13/04  
/(C 08 K 13/04  
7:14  
3:40)

識別記号

LMN  
CAM

庁内整理番号

A-8016-4J

④③公開 昭和62年(1987)4月27日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑯ 発明の名称 そりを改良されたポリオキシメチレン組成物

⑰ 特 願 昭60-231046

⑱ 出 願 昭60(1985)10月18日

⑲ 発 明 者 二 井 野 雅 彦 倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内  
⑲ 発 明 者 浜 田 稔 倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内  
⑲ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

そりを改良されたポリオキシメチレン組成物

## 2. 特許請求の範囲

## 1 (a) ポリオキシメチレン

(b) 組成物の重量に基いて5~50w% (重量%) の  
繊維径3~15 $\mu$ mであるガラス繊維及び

(c) 組成物の重量に基いて1~40w%の厚さ0.1~  
100 $\mu$ m、大きさを最大長で表わして、最大長が  
10~5000 $\mu$ mの膜状をしたガラスフレークを配  
合し混練してなるポリオキシメチレン組成物。

2 ガラス繊維および膜状をしたガラスフレーク  
がシランカップリング剤で表面処理された特許請  
求の範囲第1項記載の組成物。

3 ガラス繊維が集束剤、又は表面処理剤として  
ポリウレタンエマルジョンで処理された特許請求  
の範囲第1項記載の組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、新規なポリオキシメチレン組成物さ

らに詳しく言えば、本発明は、ガラス繊維とともに  
膜状をしたガラスフレークを配合して成る、そ  
りを改良されたポリオキシメチレン組成物に関す  
るものである。

(従来の技術及びその問題点)

従来、成形品の機械的強度、耐熱性、難燃性、  
外観などの物性を向上させたり、あるいは軽量化  
やコスト低下などのために熱可塑性樹脂や熱硬化  
性樹脂に各種の充填剤、例えばタルク、炭酸カル  
シウム、マイカ、アスベスト、クレー、カオリン、  
ウオラストナイト、ベントナイトなどの無機充填  
剤、木粉、セルロース、ガラス繊維などの繊維質  
充填剤が配合されている。

ところで、ポリオキシメチレンに、タルク、マ  
イカ、クレー、ベントナイト、などの低アスペク  
ト比を持つ無機充填剤を配合した場合、その成形  
品のそりは顕著に現れないが満足しうる強化材料  
は得にくく、逆に未配合のポリオキシメチレンよ  
りも機械的強度が低下することもある。また、ポ  
リオキシメチレンに、ガラス繊維のような高アス

ペクト比を持つ無機充填剤を配合すると、ある程度の強度は得られるが、そりが顕著に現れることが知られている。

(問題点を解決するための手段)

本発明の目的は、このような事情のもとで、そりが極めて小さく、高強度の物性を持つポリオキシメチレン組成物を提供することにある。

本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、ポリオキシメチレンにガラス繊維及び、膜状をしたガラスフレークを共に配合してなる組成物が前記目的に適合することを見出し本発明を完成するに至つた。

すなわち、本発明は、ポリオキシメチレンに対し、繊維径3~20 $\mu\text{m}$ であるガラス繊維、及び厚さ0.1~100 $\mu\text{m}$ 、大きさ10~5000 $\mu\text{m}$ の膜状をしたガラスフレークを配合してなるそりを改良されたガラス繊維強化ポリオキシメチレン組成物を提供する。

本発明に用いられるガラス繊維とはガラス状態を形成しうるケイ酸金属塩を繊維状にしたものであり、金属成分は特に限定しない。繊維径は3~

の大きさはポリオキシメチレンとブレンドした後、の大きさを表わしているのではなく、ブレンドする前の大きさを示している。

本発明の組成物を得るための混練方法としては、ニーダー、ロールミル、押出機等の通常樹脂溶融体の混練に用いられる公知の装置が用いられるが、酸素の遮断や、作業環境の点などから押出機が最も好ましい。

押出機の種類としては1軸、2軸、ベナント付ノーベントなどがあるが、いずれの押出機によつても、本発明の組成物を得ることができる。混合の温度は使用するポリオキシメチレンの融点以上であり、通常使われる180℃~230℃までの範囲で十分押出し可能である。混練に要する時間は、ポリオキシメチレンを単独で押出しするに要する時間とほぼ同等で十分である。

またガラス繊維およびフレークを混合する方法には、プリブレンド法、ベントフィード法などがあり、プリブレンドの際は、ポリオキシメチレン粉末を用いた方がよい。

15 $\mu\text{m}$ が必要である。15 $\mu\text{m}$ を超すと補強効果が乏しく3 $\mu\text{m}$ 未満では商業的に得られにくい。また、本発明におけるガラス繊維はチョップ状、綿状の物を使用してもよく、ロービング状の物を用いても良い。用いるガラス繊維の長さはとくに制限されないが0.03mm以上が好ましい。また、チョップ状およびロービング状における集束剤は特に限定しないが、熱安定性及び強度からウレタン系集束剤が望ましい。

本発明に用いられる膜状をしたガラスフレークとはガラス状態を形成しうるケイ酸金属塩を通常熔融状態でバルーン状にし、細かく砕くことによつて製造されるが製造方法はこれだけに限定しない。

本発明に用いられる膜状をしたガラスフレークは厚さが0.1~100 $\mu\text{m}$ 、大きさが最大長で表わして10~5000 $\mu\text{m}$ の物であるが、製造の容易さ、取扱の容易さ及び、物性から、厚さ0.1~5 $\mu\text{m}$ 、大きさ20~1500 $\mu\text{m}$ のものが好ましい。

また、本発明で言う膜状をしたガラスフレーク

また、混練した後のガラス繊維の長さは、0.02mm以上が良くこれより短く砕ける押出し条件では補強効果が出にくい。

以上、本発明における混練り条件の例を示したが、混練り方法・条件としては、上記のみに限らず、ポリオキシメチレン組成物に関する公知の混練り条件が用い得られる。

本発明に用いられるガラス繊維の配合量は、組成物の重量にもとずいて5wt%未満では補強効果が見られず50wt%より大では樹脂の熱安定性及び物性とのバランスが悪いことから、5~50wt%が必要である。好ましくは10~30wt%である。また、膜状をしたガラスフレークの配合量は、成形材料の重量にもとずいて1wt%未満ではそりに大して効果が認められず40wt%より大では本来のガラス繊維の補強効果を著しく阻害してしまうため1~40wt%が必要である。好ましくは5~30wt%である。

本発明で用いるガラス繊維及び膜状のガラスフレークは官能性シランカップリング剤で表面処理したものが好ましく通常市販のビニルアルキルシ

ラン、メタクリロアルキルシラン、エポキシアルキルシラン、アミノアルキルシラン、メルカプトアルキルシラン、クロロアルキルシラン及びウレイドアルキルシランが用いられるが、ポリオキシメチレンの熱安定性の向上からアミン系のシランカップリング剤がより好ましい。

また、この官能性シランカップリング剤のガラス繊維及び膜状のガラスフレークに対する付着率は機械的物性及び熱安定性から0.01~5wt%であることが好ましい。

以下に本発明におけるガラス繊維の集束剤、又は表面処理に用いるウレタンエマルジョンの製法を述べるが製法はこれだけに限定されない。

本発明におけるウレタンエマルジョンはヒドロキシ化合物とポリイソシアネートとから合成されるが、エマルジョン化する場合は、プレポリマー合成反応と、鎖延長反応の2段階反応法が通常とられる。即ちポリヒドロキシ化合物と過剰のポリイソシアネートによつて、末端にイソシアネートを有するプレポリマーを合成しておき、これとポ

ようなポリエーテル型、飽和または不飽和の2価カルボン酸と、飽和または不飽和のグリコールから得られるポリエステル型などが含まれる。これらの分子量は500~4000の範囲に有るのが望ましい。

鎖延長剤としてはグリコール類、ジアミン類、水などのような分子中に活性水素を2個有する2官能性化合物かまたは多官能性化合物を併用したものなどが用いられる。

これらの原料を用いて合成されたポリウレタンは自己乳化法または乳化剤乳化法によつて乳化される。

また、ガラス繊維に対するポリウレタンの付着率は0.01~10wt%であるが機械的物性及び熱安定性から0.3~30wt%であることが望ましい。

本発明におけるポリオキシメチレンとしては、ポリオキシメチレンホモポリマーや大部分がオキシメチレン鎖よりなるオキシメチレンコポリマー又はターポリマーであつて、ホルムアルデヒド又はホルムアルデヒドの環状オリゴマーであるトリ

リヒドロキシ化合物、ポリアミン、水などの類とを更に反応させて分子量を大きくする方法である。この場合、ポリイソシアネート化合物としては、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルイソシアネートのごとく芳香族多イソシアネート、あるいは上記芳香族イソシアネート化合物を水添加したイソシアネート化合物及びヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、ジシクロヘキシルジメチルメタンp, p'-ジイソシアネート、ジエチルフルマレートジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどが用いられる。

一方、ポリヒドロキシ化合物としては、ジヒドロキシ化合物、3価以上のポリヒドロキシ化合物が各種存在するが、通常ジヒドロキシ化合物が用いられる。これには、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、これらの共重合物の

オキサン、テトラキサンなどを単独に、あるいはこれらと共重合可能なモノマーとを重合又は共重合して得られたものを末端からの分解に対して安定化したものであり、通常、安定剤や酸化防止剤を添加したものが用いられる。

本発明において、ガラス繊維と共に添加する低アスペクト比を持つ無機充填剤は本発明で述べる膜状をしたガラスフレークが有効であり、ガラス繊維本来の機械的物性をより損なわず、それを改良できる物である。

(発明の効果)

本発明のポリオキシメチレン組成物は、ガラス繊維と共に、膜状をしたガラスフレークを配合することによつて、ガラス繊維強化ポリオキシメチレンのそりを改良したものであつて、機械的強度及び寸法安定性の要求される電気機器部品、自動車部品、機械部品その他日用品などに好適に用いられる。

(実施例)

次に実施例により本発明をさらに詳細に説明す

るが、本発明はこれらの例によつてなんら限定されるものではない。

#### 実施例 1

ポリオキシメチレンホモポリマー（テナック 5010＝旭化成（株）登録商標）粉末65w%、酢酸ビニル集束アミノシランカップリング処理繊維径13μmのガラス繊維チョップドドランド20w%、厚さ2～4μm、大きさ60～80μmの膜状をしたガラスフレーク15w%をタンブリングして、ざつと混合した後、200℃に設定した30mm軸押し出し機でスクリュウ回転数100rpmで混練してペレット化した。これを射出成形して得られた成形品について引張強度、曲げ弾性率、アイゾット衝撃強度（ノッチ付）、そり（NGF法）を測定した（実施例1）。また、比較のため上記ガラス20w%配合物（比較例1）、上記膜状をしたガラスフレークの代わりにウオラストナイト325メッシュ（比較例2）、マイカ325メッシュ（比較例3）、タルク325メッシュ（比較例4）、ミルドファイバー（繊維長100μm）（比較例5）を

110rpmで混練してペレット化した。これを射出成形して得られた成形品について引張強度、曲げ弾性率、アイゾット衝撃強度（ノッチ付）、そり（NGF法）を測定した。それらの値を表3に示す。

表 2

|       | ウレタン集束<br>ガラス繊維w% | 膜状ガラス<br>フレーク w% |
|-------|-------------------|------------------|
| 実施例 2 | 10                | 15               |
| 実施例 3 | 20                | 15               |
| 実施例 4 | 30                | 15               |
| 実施例 5 | 40                | 15               |
| 実施例 6 | 20                | 5                |
| 実施例 7 | 20                | 25               |
| 実施例 8 | 22                | 35               |

配合したものの物性同時に表1に示す。

表 1

| 例   | 引張強度<br>(Kg/cm <sup>2</sup> ) | 曲げ弾性率<br>(Kg/cm <sup>2</sup> ) × 10 <sup>-4</sup> | アイゾット<br>(Kg・cm/cm) | そり<br>(mm) |
|-----|-------------------------------|---|---------------------|------------|
| 実施1 | 780                           | 6.8   | 3.5                 | 0.10       |
| 比較1 | 800                           | 6.0   | 4.2                 | 2.2        |
| 比較2 | 680                           | 6.2   | 2.5                 | 0.35       |
| 比較3 | 710                           | 6.2   | 2.9                 | 0.30       |
| 比較4 | 690                           | 6.3   | 2.7                 | 0.25       |
| 比較5 | 900                           | 6.6   | 3.2                 | 3.0        |

#### 実施例 2～8

ポリオキシメチレン共重合体（ジュラコンM90-02＝ポリプラスチック（株）登録商標）粉砕品粉末、及びウレタン集束アミノシランカップリング剤処理繊維径6μmのガラス繊維チョップドドランド、及び、厚さ5～10μm、大きさ100～1000μmの膜状をしたガラスフレークを表2の組成でタンブリングして、ざつと混合した後、190℃に設定した50mm押し出し機でスクリュウ回転数

表 3

| 実施例 | 引張強度<br>(Kg/cm <sup>2</sup> ) | 曲げ弾性率<br>(Kg/cm <sup>2</sup> ) × 10 <sup>-4</sup> | アイゾット<br>(Kg・cm/cm) | そり<br>(mm) |
|-----|-------------------------------|---|---------------------|------------|
| 2   | 1000                          | 6.5   | 4.0                 | 0.10       |
| 3   | 1150                          | 8.0   | 3.9                 | 0.13       |
| 4   | 1200                          | 8.8   | 3.3                 | 0.15       |
| 5   | 1200                          | 9.2   | 3.2                 | 0.18       |
| 6   | 1220                          | 7.1   | 4.5                 | 0.30       |
| 7   | 1050                          | 8.1   | 3.2                 | 0.12       |
| 8   | 1000                          | 8.8   | 3.1                 | 0.11       |

#### 実施例 9

ポリオキシメチレンホモポリマー（テナック 5010＝旭化成（株）登録商標）粉末60w%、ウレタン集束アミノシランカップリング処理繊維径9μmのガラス繊維チョップドドランド20w%、厚さ1～3μm、大きさ500～4000μmの膜状をしたアミノシラン処理膜状ガラスフレーク20w%をタンブリングして、ざつと混合した後、210℃に設定したPCM30mm軸押し出し機でスクリ

ユー回転数90rpmで混練してペレット化した。  
これを射出成形して得られた成形品について引張強度、曲げ弾性率、アイゾット衝撃強度（ノッチ付）、そり（NGF法）を測定した（実施例9）。また、比較のため上記アミノシラン処理した膜状ガラスフレークを20wt%配合したものの物性（比較例6）を表4に示す。

表 4

| 例   | 引張強度<br>(Kg/cm <sup>2</sup> ) | 曲げ弾性率<br>(Kg/cm <sup>2</sup> ) × 10 <sup>-4</sup> | アイゾット<br>(Kg・cm/cm) | そり<br>(mm) |
|-----|-------------------------------|---|---------------------|------------|
| 実施9 | 1200                          | 8.5   | 3.4                 | 0.13       |
| 比較6 | 580                           | 4.6   | 3.6                 | 0.08       |

特許出願人 旭化成工業株式会社